

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-189762
(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

C09J175/14
B32B 27/30
C09J 4/00
C09J 7/00
C09J 7/02
// C08J 5/18

(21)Application number : 09-366895

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1997

(72)Inventor : MORI SATORU

(54) RESIN COMPOSITION FOR ADHESIVE SHEET SUBSTRATE, SUBSTRATE FOR ADHESIVE SHEET AND ADHESIVE SHEET USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition used for adhesive sheet substrates, suitable for energy-saving measures and VOC measures in the recent years, capable of arbitrarily setting the mechanical characteristics of films, having a high gel fraction and low water absorption and giving excellent characteristics to the adhesive sheets.

SOLUTION: This resin composition for adhesive sheet substrates comprises (A) a urethane acrylate and (B) a reactive diluent. The urethane acrylate A is the reaction product of a polyester polyol and a polyisocyanate compound with a monohydroxyalkyl (meth)acrylate. The weight-average mol.wt. of the urethane acrylate A is preferably 1,000–10,000.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189762

(43) 公開日 平成11年(1999)7月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 J 175/14
B 3 2 B 27/30
C 0 9 J 4/00
7/00
7/02

識別記号

F I
C 0 9 J 175/14
B 3 2 B 27/30
C 0 9 J 4/00
7/00
7/02

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-366895

(22) 出願日 平成9年(1997)12月26日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 森 哲

東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽
203

(54) 【発明の名称】 粘着シート基材用樹脂組成物、粘着シート用基材及びそれを用いた粘着シート

(57) 【要約】

【課題】近年の省エネルギーとVOC対策に適合し、フィルムの機械特性を任意に設定でき、ゲル分率が高く、吸水率が低く、粘着シート特性に優れる樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ウレタンアクリレート(A)及び反応性希釈剤(B)を含有する粘着シート基材用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ウレタンアクリレート(A)及び反応性希釈剤(B)を含有する粘着シート基材用樹脂組成物。

【請求項2】ウレタンアクリレート(A)が、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物及びモノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの反応物である請求項1記載の粘着シート基材用樹脂組成物。

【請求項3】ウレタンアクリレート(A)の重量平均分子量が、1,000~10,000である請求項1又は2記載の粘着シート基材用樹脂組成物。

【請求項4】反応性希釈剤(B)が1分子中に不飽和2重結合を1つ有するモノマーである請求項1ないし3のいずれか一項記載の粘着シート基材用樹脂組成物。

【請求項5】光重合開始剤(C)を含有する請求項1ないし4のいずれか一項記載の粘着シート基材用樹脂組成物。

【請求項6】請求項1ないし5のいずれか一項記載の樹脂組成物の硬化フィルムからなる粘着シート用基材。

【請求項7】請求項6記載の粘着シート基材の片面又は両面に粘着層を有する粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は活性エネルギー線で硬化する粘着シート基材用樹脂組成物、その硬化フィルム及びそれを用いた粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、粘着シート基材としてポリエチレン、ポリプロピレン及びポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のエンジニアリングプラスチック等が用いられており、樹脂溶融液のキャストや樹脂溶液の塗布次いで溶剤の乾燥といった方法で製造されている。しかし、近年の省エネルギーVOC(揮発性有機化合物)対策には不適合であり、改善が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決したものであり、活性エネルギー線で硬化する粘着シート基材用樹脂組成物を塗布し、活性エネルギー線の照射により硬化フィルムを得た後、その片面又は両面に粘着層を形成し、粘着シートを作成するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)ウレタンアクリレート(A)及び反応性希釈剤(B)を含有する粘着シート基材用樹脂組成物、(2)ウレタンアクリレート(A)が、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物及びモノヒドロキシ(メタ)アクリレートの反応物である上記(1)記載の粘着シート基材用樹脂組成物、(3)ウレタンアクリレート(A)の重量平均分子量が、1,000~10,000である上記(1)又は(2)記載の粘着シート基材用樹脂組成物、

(4)反応性希釈剤(B)が1分子中に不飽和2重結合を1つ有するモノマーである上記(1)ないし(3)のいずれか一項記載の粘着シート基材用樹脂組成物、

(5)光重合開始剤(C)を必須成分とする上記(1)ないし(4)のいずれか一項記載の粘着シート基材用樹脂組成物、(6)上記(1)ないし(5)のいずれか一項記載の樹脂組成物の硬化フィルムからなる粘着シート用基材、(7)上記(6)記載の粘着シート基材の片面又は両面に粘着層を有する粘着シート、に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の粘着シート基材用樹脂組成物はウレタンアクリレート(A)及び反応性希釈剤(B)を含有する。

【0006】本発明で用いるウレタンアクリレート(A)は、ポリオール化合物(a)とポリイソシアネート化合物(b)をウレタン化反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(c)を反応させるアクリレート化反応により得られる。このウレタンアクリレート(A)の分子量は、重量平均分子量として、1,000~10,000である(GPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)法による)ことが好ましい。

【0007】ウレタンアクリレート(A)合成に使用されるポリオール化合物(a)としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フェノーリックポリオール、エポキシポリオール、難燃ポリオール等が挙げられるが、引っ張り特性の観点からするとポリエステルポリオールが好ましい。これらポリオール化合物の分子量は、重量平均分子量として、100~100,000である(GPC法による)ことが好ましい。又、これらポリオール化合物は単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0008】ポリエステルポリオールとしては、例えば縮合型ポリエステルポリオール、付加重合ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。縮合型ポリエステルポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等ジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られるものがあげられる。付加重合ポリエステルポリオールとしては、例えばポリカプロラクトンポリオールが挙げられる。ポリカーボネートポリオールとしては、例えばポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法

などによって合成されるものが挙げられる。これらポリエステルポリオール化合物の分子量は、重量平均分子量として、100～100,000である(GPC法による)ことが好ましい。

【0009】ポリエーテルポリオールとしては、例えばPEG(ポリエチレングリコール)系ポリオール、PPG(ポリプロピレングリコール)系ポリオール、PTG系ポリオール、ビスフェノールAのエチレンキサイド付加物又はビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキサイドを付加重合させたもので、PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキサイドを付加重合させたもので、又PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成されたものである。これらポリエーテルポリオール化合物の分子量は、重量平均分子量として、100～10,000である(GPC法による)ことが好ましい。

【0010】アクリルポリオールとしては、例えばヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの共重合物があげられ、重量平均分子量として、1000～100,000である(GPC法による)ことが好ましい。ポリブタジエンポリオールとしては、例えばブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又はコポリマーがあげられ、フェノーリックポリオールとしては、例えば分子内にフェノール分子を含有するポリオールがあげられ、難燃ポリオールとしては、例えば分子内にリン原子、ハロゲン原子等を含有するポリオールがあげられる。これらポリオール化合物の分子量は、重量平均分子量として、100～100,000である(GPC法による)ことが好ましい。

【0011】ウレタンアクリレート(A)合成に使用されるポリイソシアネート化合物(b)としては、例えば2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、1,5-ナフチレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添MDI、水添MDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート等が挙げられる。これらポリイソシアネート化合物は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0012】ウレタンアクリレート(A)合成に使用されるモノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(c)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、

グリシドールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられ、分子量が1000未満のものが好ましい。これらのモノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(c)単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0013】前記ポリオール化合物(a)に前記ポリイソシアネート化合物(b)を反応させることにより末端イソシアネートウレタンプレポリマーが得られる。このウレタン化反応では、該ポリオール化合物の水酸基1当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を1.1～2.0当量反応させるのが好ましい。

又、このウレタン化反応の反応温度は、通常、常温～100℃、好ましくは50～90℃である。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。

【0014】この様にして得られた末端イソシアネートウレタンプレポリマーに前記モノヒドロキシアルキル

(メタ)アクリレート(c)を反応させることによりウレタンアクリレート(A)が得られる。このアクリレート化反応では、該末端イソシアネートウレタンプレポリマーのイソシアネート基1当量に対して、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの水酸基の0.9～1.5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1.0～1.1当量である。反応温度は、通常、常温～100℃、好ましくは50～90℃である。この反応中にラジカル重合によるゲル化を防ぐために、通常、50～2000ppmのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-メトキシフェノール、p-ベンジキノン等の重合禁止剤を添加するのが好ましい。これら水酸基とイソシアネート基の反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等の触媒を添加しても良い。

【0015】尚、上記のウレタン化反応及び/又はアクリレート化反応時に下記希釈剤(B)を共存させても良い。反応時の希釈剤の使用量は、反応液が攪拌できる粘度になればよく、ウレタンアクリレート100重量部に対して1～50重量部が好ましい。これら希釈剤は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0016】本発明で使用する反応性希釈剤(B)は、常温(25℃)で液状のものが好ましく、例えばエポキシ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート以外の分子中にアクリレート基を1つ有する单官能アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート以外の分子中にアクリレート基を2つ又は3つ以上有する多官能アクリレート、及びN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプルラクトン、スチレン等のビニル化合物等があげられる。これら反応性希釈剤(B)は、単独又は2種以上を

混合して使用することができる。

【0017】エポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えばモノ又はポリグリシジル化合物と(メタ)アクリル酸の反応物等があげられる。モノ又はポリグリシジル化合物としては、例えばブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等があげられる。

【0018】エポキシ(メタ)アクリレート以外のアクリレート基を1つ有する单官能アクリレートとしては、例えばフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多価カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル等があげられる。

【0019】エポキシ(メタ)アクリレート以外の分子中にアクリレート基を2つ又は3つ以上有する多官能アクリレートとしては、例えばエチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、ヒドリキシビパリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプルラクトン変性ヒドリキシビパリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレ-

ト、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリートールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリートールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリートールポリ(メタ)アクリレート等があげられる。

10 【0020】光重合開始剤(C)は、主として活性エネルギー線として紫外線を使用する場合に使用される。光重合開始剤(C)としては、例えばベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、2, 20 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、2-エチルアンスラキノン等を挙げることができる。又、これら光重合開始剤(C)の促進剤としての光重合促進剤を併用することもできる。光重合促進剤としては、例えばN, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエスチル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエスチル等のアミン類等があげられる。

【0021】前記ウレタン(メタ)アクリレート(A)、反応性希釈剤(B)の好ましい使用割合は、
30 (A)は10~90重量%、(B)は90~10重量%である。光重合開始剤(C)を使用する場合、その好ましい使用割合は、(A)+(B)100重量部に対し、(C)は0.1~1.5重量部である。光重合促進剤を使用する場合、その好ましい使用割合は、(A)+(B)100重量部に対し、(C)と光重合促進剤の合計として、0.1~1.5重量部で、(C)と光重合促進剤の割合が90:10~10:90である。

【0022】本発明の樹脂組成物では、前記ウレタン(メタ)アクリレート(A)以外に上記の反応性希釈剤(B)以外のエポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリブタジエン(メタ)アクリレート等を使用することができる。

【0023】上記の反応性希釈剤(B)以外のエポキシ(メタ)アクリレートはオリゴマー系エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応物が挙げられる。オリゴマー系エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1001、1002、1004、1006等)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性50 水酸基とエピクロルヒドリンの反応により得られるエポ

キシ樹脂（例、日本化薬（株）製、NER-1302、エポキシ当量323、軟化点76°C）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（例、油化シェルエポキシ（株）製、エピコート807、EP-4001、EP-4002、EP-4004等）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂（例、日本化薬（株）製、NER-7406、エポキシ当量350、軟化点66°C）、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニルグリシルエーテル（例、油化シェルエポキシ（株）製、YX-4000）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（例、日本化薬（株）製、EPPN-201、油化シェルエポキシ（株）製、EP-152、EP-154、ダウケミカル（株）製、DEN-438）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（例、日本化薬（株）、EOCN-102S、EOCN-1020、EOCN-104S）、トリグリシジルイソシアヌレート（日産化学（株）製、TEPIC）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EPPN-501、EPN-502、EPPN-503）、フルオレンエポキシ樹脂（例、新日鐵化学（株）製、カルドエポキシ樹脂、ESF-300）、脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学工業（株）製、セロキサイド2021P、セロキサイドEHP）等があげられる。

【0024】上記の反応性希釈剤（B）以外のポリエステル（メタ）アクリレートとしては、上記のポリオール化合物（a）と（メタ）アクリル酸の縮合物が挙げられる。又、ポリブタジエン（メタ）アクリレートとしては、末端水酸基を有する液状ポリブタジエン化合物と（メタ）アクリル酸との縮合物や、末端水酸基を有する液状ポリブタジエン化合物と上記のポリイソシアネート化合物（b）を反応させ、さらに上記のヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレート（c）を反応させた化合物が挙げられる。

【0025】本発明の樹脂組成物には、その性能を阻害しない範囲で、非反応性ポリマーや添加剤を使用することもできる。非反応性ポリマーとしては、例えばポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリブタジエンエラストマー、アクリルポリマー等があげられ、その使用量は、目安として、（A）+（B）100重量部に対し0~50重量部程度である。又、添加剤としては、例えばレベリング剤、消泡剤、カップリング剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤、重合禁止剤、ワックス類、染料、顔料等があげられ、その使用量は、目安として、（A）+（B）100重量部に対し、それぞれ0~10重量部程度である。

【0026】本発明の粘着シート基材用樹脂組成物は、上記の各成分を均一に混合溶解もしくは分散することにより得ることができる。

【0027】本発明の粘着シート用基材は、上記の本發

明の粘着シート基材用樹脂組成物のフィルム状硬化物である。このフィルム状硬化物は、コンマコート、ドクターブレード、スクリーン印刷、カーテンフローコート、スプレーコート等の方法により、各種基材（例えば、離型紙、離型処理したPETフィルム等）上に塗布後、活性エネルギー線を照射し、必要に応じ各種基材を剥離することにより得られる。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線等が挙げられる。紫外線を照射する場合、その照射量は10~10000mJ/cm²、電子線を照射する場合その照射量は0.1Mrad~100Mradが好ましい。又、本発明の粘着シート用基材の厚さは1~1000μm、好ましくは10~500μm程度である。

【0028】本発明の粘着シートは、上記の粘着シート用基材面に粘着剤組成物を塗布し、必要に応じて例えば遠赤外線又は温風により50~250°Cで乾燥し、さらに必要に応じて離型フィルム等を張り付けることにより得られる。又、両面粘着シートを製造するには、粘着シート用基材の両面に粘着剤層を設ければよい。粘着剤層の厚さは1~1000μm、好ましくは10~500μm程度である。

【0029】

【実施例】以下、合成例及び実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。例中、部とは重量部を表す。

【0030】合成例1（ウレタン（メタ）アクリレートAの合成例）

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリエステルポリオール（P-2010、クラレ（株）製、水酸基価；5.5mgKOH/g）1020g、トリレンジイソシアネート261gを仕込み、イソシアネート基濃度が3.28%になるまで、85°Cで約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート120g、メトキシフェノール0.73gを仕込み85°Cで約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応を終了し、ウレタンアクリレート（A-1）を得た。

【0031】合成例2

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリエステルポリオール（P-2010、クラレ（株）製、水酸基価；5.5mgKOH/g）1020g、イソホロンジイソシアネート334gを仕込み、イソシアネート基濃度が3.10%になるまで、85°Cで約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート120g、メトキシフェノール0.73gを仕込み85°Cで約10時間反応させ、イソシアネート濃度が0.3%になったところで反応を終了し、ウレタンアクリレート（A-2）を得た。

【0032】合成例3

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリ

エーテルポリオール (PPG-1000、旭ガラス(株) 製、水酸基価; 110mg KOH/g) 1020 g、ヘキサメチレンジイソシアネート 505 g を仕込み、イソシアネート基濃度が 5.51% になるまで、85°Cで約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート 239 g、メトキシフェノール 0.73 g を仕込み 85°Cで約10時間反応させ、イソシアネート濃度が 0.3% になったところで反応を終了し、ウレタンアクリレート (A-3) を得た。

【0033】合成例4 (ウレタン(メタ)アクリレート Aの合成例)

かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ポリエーテルポリオール (PTG-1000、保土谷化学工業(株) 製、水酸基価; 110mg KOH/g) 1020 g、トリレンジイソシアネート 696 g を仕込み、イソシアネート基濃度が 9.79% になるまで、85°Cで約15時間反応させた。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート 478 g、メトキシフェノール 0.73 g を仕込み 85°Cで約10時間反応させ、イソシアネート濃度が 0.3% になったところで反応を終了し、ウレタンアクリレート (A-4) を得た。

【0034】実施例1～15

表1に示す組成にしたがって粘着シート基材用樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物をガイドを用いて PETフィルム上の全面に膜厚 100 μm で塗布し、1000mJ/cm² 照射し硬化フィルムを得た。得られたフィルムの引っ張り特性、ゲル分率、吸水率、粘着シート性能を評価した。結果を表1-1～1-3に示す。尚、表1-1～1-3中の「*1」はメタクロイル変性ポリブタジエン(宇部興産(株) 製)を、「*2」は1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー(株) 製)をそれぞれ示す。

【0035】又、表1-1～1-3中の「*3」のエポキシ(メタ)アクリレートは次の方法で合成した。即ち、かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(R-304、三井石油化学(株) 製、エポキシ当量; 914) 472 g、アクリル酸 35 g、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート(FA-512A、日立化成工業(株) 製) 507 g、メトキシフェノール 2 g、トリフェニルスチレン 5 g を仕込み、60°Cで溶解し、95°Cで40時間反応させ、エポキシアクリレートを得た。

【0036】又、表1-1～1-3中の各種評価方法は下記の通りである。

(1) 引っ張り特性

JISK-7127-1989に基づき、引っ張り応力*

* (kgf/mm²)、引っ張り弾性率 (kgf/m²)、引っ張り破壊伸び (%) を測定した。試験片は2号形試験片を用い、引っ張り試験器は、RTM-250(オリエンテック(株) 製)を使用、引っ張り速度は 200mm/min.、測定温度は 23°C であった。

・引っ張り応力

- A ···· 0~1 kgf/mm²
- B ···· 1~2 kgf/mm²
- C ···· 2 kgf/mm² 以上

10 ·引っ張り弾性率

- A ···· 0~5 kgf/mm²
- B ···· 5~10 kgf/mm²
- C ···· 10 kgf/mm² 以上

・引っ張り破壊伸び (%)

- A ···· 0~200%
- B ···· 200~500%
- C ···· 500% 以上

【0037】(2) ゲル分率

硬化フィルムをメチルエチルケトンで8時間リフラッシュし、90°Cで5時間乾燥し、以下の式よりゲル分率を求めた。下記式中、処理後は乾燥後のフィルム重量を、処理前は乾燥前のフィルム重量を意味する。

$$\text{ゲル分率} (\%) = (\text{処理後}) / (\text{処理前}) * 100$$

- A ···· ~80%
- B ···· 80~90%
- C ···· 90% 以上

【0038】(3) 吸水率

硬化フィルムを30°Cの水に24時間浸漬し、下記式より吸水率を求めた。下記式中、処理後は浸漬処理後のフィルム重量を、処理前は浸漬処理前のフィルム重量を意味する。

$$\text{吸水率} (\%) = ((\text{処理後}) - (\text{処理前})) / (\text{処理前}) * 100$$

- A ···· 5% 以上
- B ···· 1~5%
- C ···· 0~1%

【0039】(4) 粘着シート性能

硬化フィルムに粘着剤組成物を乾燥膜厚 30 μm で塗布し、100°Cで2時間乾燥し、粘着シートを得た。この粘着シートを鉄板に貼付し、剥離した後の鉄板への粘着剤の残分を測定した。

○ ···· 鉄板への粘着剤の残分は 0 であった

△ ···· わずかに残分があった

× ···· 多量に残分があった

【0040】

【表1】

表1-1

実施例

	1	2	3	4	5
40	60	80			

ウレタンアクリレート (A-1)

	(7)	特開平11-189762				
11		12				
ウレタンアクリレート (A-2)		50				
ウレタンアクリレート (A-3)			50			
ウレタンアクリレート (A-4)						
エポキシアクリレート *3)						
V T B N X 1300×33 *1)						
イソボルニルアクリレート	60	40	20	50	50	
フェノキシエチルアクリレート						
アクリロイルモルホリン						
イルガキュア184 *2)	2	2	2	2	2	
(1) 引張り特性						
引張り応力	C	C	B	C	C	
引張り弾性率	B	A	A	C	A	
引張り破断伸び	B	C	B	B	B	
(2) ゲル分率	C	C	C	C	C	
(3) 吸水率	C	C	C	C	C	
(4) 粘着シート性能	○	○	○	○	○	

【0041】

* * 【表2】

表1-2

	実施例				
	6	7	8	9	10
ウレタンアクリレート (A-1)	50	50	50	50	
ウレタンアクリレート (A-2)					45
ウレタンアクリレート (A-3)					
ウレタンアクリレート (A-4)					
エポキシアクリレート *3)					
V T B N X 1300×33 *1)					
イソボルニルアクリレート	49	48	48	48	42
フェノキシエチルアクリレート					13
アクリロイルモルホリン					
3-フェノキシ-2-ヒドロキシ-		1	2		
プロピルアクリレート					
2-ヒドロキシエチルアクリレート				2	
2-ヒドロキシプロピルアクリレート					2
イルガキュア184 *2)	2	2	2	2	2
(1) 引張り特性					
引張り応力	C	C	C	C	C
引張り弾性率	B	B	B	B	B
引張り破断伸び	C	C	C	C	B
(2) ゲル分率	C	C	C	C	C
(3) 吸水率	C	C	C	C	C
(4) 粘着シート性能	○	○	○	○	○

【0042】

* * 【表3】

表1-3

	実施例				
	11	12	13	14	15
ウレタンアクリレート (A-1)	30		40	50	
ウレタンアクリレート (A-2)			40		
ウレタンアクリレート (A-3)					
ウレタンアクリレート (A-4)					50
エポキシアクリレート *3)				10	

	(8)					特開平11-189762		
13						14		
V T B N X 1 3 0 0 × 3 3	* 1)	1 0	1 0					
イソボルニルアクリレート		6 0	5 0	5 0	4 0	5 0		
フェノキシエチルアクリレート								
アクリロイルモルホリン					1 0			
イルガキュア 1 8 4	* 2)	2	2	2	2	2		
(1) 引っ張り特性								
引っ張り応力	C	C	C	C	C			
引っ張り弾性率	C	A	B	B	C			
引っ張り破断伸び	B	B	B	C	A			
(2) ゲル分率	C	C	C	C	C			
(3) 吸水率	C	C	C	C	C			
(4) 粘着シート性能	○	○	○	○	○			

【0043】実施例1～15の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物を硬化させたシート状基材は、種々の引っ張り特性を任意に設定でき、ゲル分率が高く、吸水率が低く、粘着シート特性に優れている。

【0044】

*

* 【発明の効果】本発明の樹脂組成物は無溶剤で調製でき、この樹脂組成物を使用したシート状硬化物は組成を種々変化させることにより、種々の引っ張り特性を任意に設定でき、又ゲル分率が高く、吸水率が低く、粘着シート特性に優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶ // C 0 8 J	識別記号 C F F	F I C 0 8 J 5/18	C F F
--	---------------	------------------------	-------